

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-088023

(43)Date of publication of application : 19.03.1992

(51)Int.CI.

C08G 77/06

(21)Application number : 02-202945

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 30.07.1990

(72)Inventor : WATANABE TETSUYA  
AIZAWA HIDEYUKI  
NAGAI YOSHIYUKI

(54) PRODUCTION OF SPHERICAL FINE SILICONE PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject fine particles, having an extremely narrow particle size distribution, excellent in water repellency, heat resistance and slippery characteristics and useful as cosmetics, etc., by stirring a methyltrialkoxysilane, etc., and water, preparing a homogeneous solution and then adding an alkali thereto.

CONSTITUTION: A methyltrialkoxysilane (e.g. methyltrimethoxysilane) or a partially hydrolyzed condensate thereof or both are hydrolyzed and condensed to produce spherical fine silicone particles (preferably having  $\leq 1.1$  ratio of the major axis to the minor axis,  $0.1\text{--}20\mu\text{m}$  average particle diameter and  $\leq 20\%$  coefficient of variation). In the process, the methyltrialkoxysilane or the partially hydrolyzed condensate thereof or both are previously stirred with water to afford a homogeneous solution and an alkali such as caustic alkali is then added to advance hydrolysis and condensation. Thereby, the objective fine particles are obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平4-88023

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 77/06

識別記号

NUB

庁内整理番号

6939-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 球状シリコーン微粒子の製造法

⑯ 特 願 平2-202945

⑰ 出 願 平2(1990)7月30日

⑱ 発明者 渡辺 哲也 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発明者 相澤 秀行 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 発明者 永井 喜行 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉑ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

球状シリコーン微粒子の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物を加水分解・縮合させ、球状シリコーン微粒子を製造するにあたり、あらかじめメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物と水とを攪拌し、均一溶液とした後、アルカリを添加することを特徴とする球状シリコーン微粒子の製造法。

(2) メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物を加水分解・縮合させ、球状シリコーン微粒子を製造するにあたり、あらかじめメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物と水とを攪拌し、均一溶液とした後、アルカリを添加、攪拌し、アルカリを均一に混合した

後、攪拌を停止し、静置下に加水分解・縮合を進行させることを特徴とする球状シリコーン微粒子の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は球状シリコーン微粒子の製造法、すなわち形状が球状であり、その粒度分布が極めて狭いポリメチルシルセスキオキサン微粒子の製造法に関する。

## &lt;従来の技術&gt;

形状が球状であることを特徴としたポリメチルシルセスキオキサンの製造法としては、メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物とアンモニアおよび/またはアミンの水溶液との2層を形成しつつ、その界面で加水分解・縮合させる方法(特開昭63-77940号公報)がある。

## &lt;発明が解決しようとする課題&gt;

前記の特開昭63-77940号公報による方法においては、攪拌速度の制御が重要であり、

特別な攪拌設備が必要なこと、界面での反応であり、アルカリとの接触機会が非常に少ないために反応速度が極端に制限されること、また、アルカリとして、アンモニアあるいはアミン類を用いるためにアルカリ強度に限界があり、製造する球状微粒子の粒子径を高範囲（たとえば、0.1～20μ）に制御することが難しいことなどの課題が残されている。

本発明の目的は形状が球状であり、その粒度分布が極めて狭いポリメチルシリセスキオキサン微粒子を製造するにあたり、特別な装置を必要とせず、操作が簡単で、したがって安価な工業的製造に適した、しかも、粒径を高範囲にわたって自由に制御できる製造法を提供するものである。

#### <課題を解決するための手段>

すなわち、本発明は、メルトリアルコキシランおよび／またはその部分加水分解縮合物を加水分解・縮合させ、球状シリコーン微粒子を製造するにあたり、あらかじめメルトリア

ルコキシランおよび／またはその部分加水分解縮合物と水とを攪拌し、均一溶液とした後、アルカリを添加することを特徴とする球状シリコーン微粒子の製造法であり、また、メルトリアルコキシランおよび／またはその部分加水分解縮合物と水とを攪拌し、均一溶液とした後、アルカリを添加、攪拌し、アルカリを均一に混合した後、攪拌を停止し、静置下に加水分解・縮合を進行させることを特徴とする球状シリコーン微粒子の製造法である。

本発明における原料のメルトリアルコキシランとしては、アルコキシ部分が炭素数1乃至4のアルキルのものが好適に用いられ、たとえばメルトリメトキシラン、メルジメトキシエトキシラン、メルトリエトキシラン、メルトリプロポキシラン、メルトリブロボキシランなどが例示される。

また、部分加水分解縮合物とは、前記のメルトリアルコキシランのアルコキシ基の1部

- 3 -

が加水分解、縮合されたものでありそれ自身が液状でありメルトリアルコキシラン、水、有機溶剤またはこれらの混合液に可溶性のものである。

これらメルトリアルコキシランやその部分加水分解縮合物は、それぞれ単独あるいは混合物で用いてもよく、あるいはメルトリアルコキシランをあらかじめ水または有機溶剤または水と有機溶剤の混合液などと単に混合させたもの、あるいは溶解し均一溶液としたものなどを用いることができる。

これらのメルトリアルコキシランのうち、入手が容易なメルトリメトキシランが最も好ましく用いられる。

メルトリアルコキシランは一般にメルトリクロルシランから製造され、通常いくらかの塩素が残存している。しかし、本発明の目的に対し残存塩素は何らさまたげになるものではなく、残存量の多少にかかわらず通常に用いることが可能である。しかし、アルカリの必要量

を考慮すれば、アルカリを消費する塩素が少ない方が好ましいことはいうまでもない。

本発明においては、メルトリアルコキシランおよび／またはその部分加水分解縮合物と水とをあらかじめ均一化させることが重要である。

メルトリアルコキシランは元来、加水分解速度は極めて遅く、容易に水と均一な溶液を形成しない。しかし、一般には酸またはアルカリが微量に含まれているために、あらためて何も添加しなくとも比較的短時間に容易に均一化される場合もある。また、加水分解速度、すなわち均一化する速度を調整するために新たに触媒を添加することもできる。

ここで用いられる触媒とは、一般に加水分解・縮合触媒として広く用いられる酸、塩基およびチタン、スズなどの有機金属化合物から自由に選ぶことができるが、好ましくは酸あるいは塩基である。ただし、縮合触媒の存在下においては、注意しないとゲル化が進行し、不溶物が

- 5 -

-210-

- 6 -

生成しやすくなる。このために、溶解条件（触媒の添加量、温度、時間）の設定に注意しなければならない。

極微量の酸、あるいはアルカリが存在する通常のメチルトリアルコキシランにおいては、温度、時間、そして攪拌条件などを幅広く選択できる。しかし、この場合も時間をかけ過ぎれば高粘度オイルやグリース状物が生成する可能性もあり、通常は10～15℃の時は20時間以内、70～80℃の時は4～5時間以内が適当な条件として用いられる。

水に対するメチルトリアルコキシランおよび／またはその部分加水分解縮合物の添加量についても、本発明の目的に対しては広い範囲から選ぶことができるが、好ましくは水1重量部に対し0.01～1重量部が用いられる。

また、均一化する際、水単独あるいは水と有機溶剤との混合液を用いることができる。その有機溶剤としては、たとえば低級アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類など水によ

く溶解するものなら使用可能である。有機溶剤の濃度も特に限定されないが通常30%以下が好ましい。

本発明においては、上述のごとく均一化した後、アルカリを添加し、加水分解・縮合を進行させ、球状シリコーン微粒子を生成させるのであるが、ここで用いられるアルカリとしては、その水溶液がアルカリ性を示すものであればいずれも使用可能である。一般的には周期律表Ⅰa、Ⅱa族金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機窒素化合物、アンモニアなどが挙げられる。特に好ましくは苛性ソーダ、苛性カリなどの周期律表Ⅰa族金属水酸化物やエチレンジアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどの有機窒素化合物、そしてアンモニアが用いられる。

これらのアルカリは単独で用いても、2種以上を混合してもよいし、これらの水溶液あるいは水に可溶性の有機溶剤、たとえば低級アルコール類、ケトン類、エーテル類などの混合溶液であっても使用可能である。

- 7 -

本発明において、アルカリ添加量についても特に限定されるものではない。しかし、アルカリ量、すなわちpHは生成する球状シリコーン微粒子の粒子径に大きな影響を与える。小さい粒子を得ようとすればpHを高く、大きい粒子を得ようとすればpHを低くすることで粒子径の制御が可能となる。したがって、目的とする粒子径に適したpHを選択すればよい。一般的にはpHが8から14の間で選ばれる。

アルカリを添加するときまた添加後はアルカリを均一混合するために当然ながら攪拌を行う。

本発明の方法において、アルカリを添加し、攪拌混合後、攪拌を続けてもよいが、アルカリが均一に混合された後攪拌を停止し、静置下に加水分解、縮合を進行させることが生成粒子の粒度分布を狭くし、粒子間の凝聚を抑えること大きな効果がある。

ただし、静置して加水分解、縮合を進行させた場合、必然的に生成粒子は沈降し、反応器底部に堆積する。しかし、粒子の生成が終わった

- 8 -

後、通常の攪拌で再スラリーが可能であり何ら支障はない。

本発明の方法において実施する温度についても特に限定するものではない。水の凝固点である0℃から常圧の沸点である100℃の範囲から選ぶことができる。また必要に応じて加圧下に100℃以上で反応させてもよい。一般的には15℃から80℃がよく用いられる。さらに、最初は低温（たとえば10～15℃）からスタートし、徐々に昇温（たとえば80℃）することも可能である。

微粒子化に要する時間は温度との関係もあり、一概に限定することはできないが、一般的には均一化、アルカリ添加、静置の合計時間は0.5～10時間程度である。

このようにして製造した真球状シリコーン微粒子は、この後汎過分離・水洗浄あるいは有機溶剤洗浄するか、酸性物質を添加して中和後、同様に汎過分離、水洗、あるいは有機溶剤洗浄して乾燥し、場合によって解碎し微粒子を得る

- 9 -

ことができる。

得られた粒子は長径と短径の比が1.1以下、粒子径は0.1~20μm、変動係数は20%以下であり、しかも粒子間の凝集の少ない球状シリコーン微粒子である。

#### < 実施例 >

以下、本発明の内容を実施例で説明する。

実施例における生成粒子の評価は、走査型電子顕微鏡写真から粒子50個以上を計測し、平均粒子径(D) [μm]、長径/短径比、変動係数[粒径標準偏差σ/平均粒子径D × 100 (%)]を算出した。収率は(メチルシルセスキオキサン/メチルトリアルコキシラン)[モル%]で示した。

#### 実施例 1

1ℓ四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロートを取り付け、フラスコに水600gを入れ200rpmで攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。50℃に到達したところで、メチルトリメトキシラン(0.5ppmを含む)20

- 11 -

て昇温した。50℃到達後、メチルトリメトキシラン(0.5ppm)40g加えた。10分後には均一透明溶液に変化した。メチルトリメトキシランを添加し、30分経過後、200rpmで攪拌された均一溶液中に10重量%苛性ソーダ水溶液21gを全量一括添加した。4~5秒で反応系内は白濁した。温度50~55℃、攪拌200rpmで1時間処理後、10重量%酢酸31.5gを添加し中和した。汎過、水洗、メタノール洗浄を行い、150℃、2時間オーブンにて乾燥し、15.0gの白色粉末を得た(収率76モル%)。

この粉末を走査型電子顕微鏡で観察した結果、平均粒子径0.5μm、長径/短径比1.05、変動係数15%の真球状シリコーン微粒子であった。粒子の凝集は5~10個凝集しているものが少く見受けられた程度であった。

#### 実施例 3

塩素含有量0.6重量%のメチルトリメトキシラン40g、10%苛性ソーダ水溶液23.7

0gを加え、約15分後には発熱により55℃まで上昇し、この時点では反応系内は均一透明溶液となった。メチルトリメトキシランを添加してから30分後に、N/10NaOH水溶液1.7mlを加え、200rpmで1分間攪拌した後、攪拌を停止した。50~55℃に保ち、静置を始めてから25分後に反応系内は急に白濁し、微粒子の生成が始まった。4時間後、大部分沈降した微粒子を攪拌により再スラリー化後、1%酢酸水1mlを添加、中和し、汎過、水洗、メタノール洗浄を行い、最後に150℃、2時間オーブンにて乾燥し、白色粉末95gを得た(収率97モル%)。走査型電子顕微鏡にて粒径を測定した結果、平均粒径5.2μm、長径/短径の比1.03、変動係数6.5%の凝集のない球状シリコーン微粒子であった。

#### 実施例 2

1ℓ四つ口丸底フラスコに攪拌機、温度計、滴下ロートを取り付け、フラスコに水600gを入れ、200rpmで攪拌しつつ、オイルバスに

- 12 -

gを用いたこと以外はすべて実施例2と同様に実施した。

塩酸がメチルトリメトキシランを加水分解、縮合触媒として作用し、添加後4分という短時間で均一透明液となったこと以外は、実施例2と同様に実施できた。

得られた乾燥粉末は14.8g(収率75モル%)。走査型電子顕微鏡で観察した結果、平均粒子径0.55μm、長径/短径比1.03、変動係数17%の真球状シリコーン微粒子であった。

#### 実施例 4

アルカリとして20重量%エチレンジアミンのメタノール溶液を30g用いたこと以外は、すべて実施例2と同様に行った。

得られた乾燥粉末は17.6g(収率89モル%)。平均粒子径0.9μm、長径/短径比1.03、変動係数9%の真球状シリコーン微粒子であった。

#### 比較例 1

実施例1と同様の装置を使用し、フラスコに

- 13 -

- 14 -

水 600 g を入れ、200 rpm で攪拌しつつ、オイルバスにて昇温した。50℃到達後、メチルトリメトキシシラン (020.5 ppm 含有) 200 g 加えた。10分後にはまだ完全に均一化されず、エマルジョン状態であった。この中にN／10NaOH 1.7 mlを加え200 rpm で1分間攪拌した後、攪拌を停止し、静置した。反応系内のエマルジョンは静置により上層と下層の2層に分離した。

約20分後に下層は白濁が始まり、2層分離していた界面付近は内壁に粘調なオイル状ゲル化物の付着が認められ、最終的に塊状ゲル化物となった。4時間後に攪拌し、再スラリー化を行うとともに、内壁や攪拌棒に付着した生成物をかき取り、実施例1を同様に後処理を行い、90 g (収率 91 モル%) の白色粉末を得た。

2～4μの球状粒子と、不定形塊状物の混合粉末であった。また、N／10NaOHを添加後4時間200 rpm で攪拌を続けても同様の結果であった。

## &lt;発明の効果&gt;

本発明の方法により、長径と短径の比が1.1以下、平均粒子径が0.1～20 μm、変動係数が20%以下であり、粒子の凝集が少ない球状シリコーン微粒子の製造が可能になった。

また、本発明によって得られる微粒子は化粧品、塗料、接着剤などに添加し、はっ水性、耐熱性、滑り特性などの向上に効果があり、さらに、樹脂の中に添加して硬化や熱による収縮、膨脹によって生じる応力の緩和剤、吸収剤などとして有效地に利用することができる。また、表面に染料、紫外線吸収剤などを吸着、結合したり、金属をメッキすることなどによって新たな機能を付与して利用することができる。

特許出願人 東レ株式会社